



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q64625

Hiroyuki HAGIHARA, et al.

Appln. No.: 10/713,256

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Confirmation No.: 4774

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: November 17, 2003

For: COATED ZINC OXIDE PARTICLE, AND PRODUCTION PROCESS AND  
APPLICATIONS THEREOF

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is one (1) certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Sheldon I. Landsman

Sheldon I. Landsman  
Registration No. 25,430

SUGHRUE MION, PLLC  
Telephone: (202) 293-7060  
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE  
23373  
CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2001-148940

Date: June 17, 2004

05P15067  
US15067

1/1

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2001年  5月18日  
Date of Application:

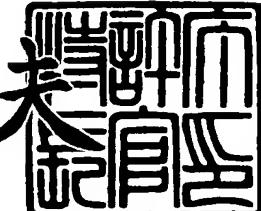
出願番号      特願2001-148940  
Application Number:

[ST. 10/C] :      [JP2001-148940]

出願人      昭和電工株式会社  
Applicant(s):

2004年  2月  5日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康太  


【書類名】 特許願  
【整理番号】 11H130111  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C09C 1/04  
C09C 3/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社内

【氏名】 萩原 浩行

## 【発明者】

【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社内

【氏名】 田中 淳

## 【発明者】

【住所又は居所】 富山県富山市西宮町3番1号 昭和タイタニウム株式会社内

【氏名】 小古井 久雄

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1-13-9

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100118740

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1-13-9

【氏名又は名称】 柿沼 伸司

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102656

【ブルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】被覆酸化亜鉛粒子とその製造方法、及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】酸化亜鉛粒子を金属石鹼で被覆した粒子の製造方法であって、金属石鹼の融点以上の温度で金属石鹼と酸化亜鉛粒子とを混合することを特徴とする被覆酸化亜鉛粒子の製造方法。

【請求項 2】請求項 1 記載の製造方法で製造された被覆酸化亜鉛粒子。

【請求項 3】金属石鹼で表面を被覆された被覆酸化亜鉛粒子。

【請求項 4】酸化亜鉛の平均一次粒子径が $0.005\text{~}0.1\mu\text{m}$ である請求項 2 または 3 記載の被覆酸化亜鉛粒子。

【請求項 5】金属石鹼が、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の脂肪酸の金属塩である請求項 2 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の被覆酸化亜鉛粒子。

【請求項 6】金属石鹼がステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、及びステアリン酸カルシウムよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 2 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の被覆酸化亜鉛粒子。

【請求項 7】酸化亜鉛粒子が、表面にシロキサン結合の存在する粒子である請求項 2 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の被覆酸化亜鉛粒子。

【請求項 8】請求項 2 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の被覆酸化亜鉛粒子を含むことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 9】熱可塑性樹脂組成物が、コンパウンドまたはマスターバッチである請求項 8 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】熱可塑性樹脂組成物中の酸化亜鉛粒子の濃度が、該組成物全質量中 $0.01\text{~}80$ 質量%の範囲である請求項 8 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 11】請求項 8 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなることを特徴とする成形体。

【請求項 12】成形体が、繊維、フィルム、及びプラスチックよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である請求項 11 に記載の成形体。

【請求項13】請求項2乃至7のいずれか1項に記載の被覆酸化亜鉛粒子を用いることを特徴とする請求項8乃至10のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項14】請求項8乃至10のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いることを特徴とする請求項11または12に記載の成形体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂製品、ゴム製品、紙、化粧料、医薬製剤、塗料、印刷インキ、セラミック製品、電子部品等に使用される酸化亜鉛に関し、特に、樹脂中での分散性がよい被覆酸化亜鉛粒子と、該粒子を用いた可視光での透明性及び紫外線の遮蔽性に優れた熱可塑性樹脂組成物、その成形体、及びそれらの製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

酸化亜鉛は、亜鉛華と呼ばれるように古くから白色顔料として知られている。このような酸化亜鉛は、粒子径が可視光波長の1／2程度まで微細化すると酸化亜鉛粒子の散乱効果が極端に小さくなり、可視光は透過するが、酸化亜鉛の持つ、優れた紫外線吸収効果より、紫外線を選択的に吸収するという光学的特性を持つ。

##### 【0003】

従来より、紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サルチレート系、置換アクリロニトリル系等の有機系紫外線吸収剤が知られているが、安全に使用するための制約があり、また、熱可塑性樹脂等に添加する場合には、耐熱性に劣ることから、成型時に分解したりブリードアウトするという問題があった。こうした理由から、安全性に優れ耐熱性の高い酸化亜鉛粒子は、有機系紫外線吸収剤の代替品として注目されている。

##### 【0004】

この様な酸化亜鉛粒子を使用した紫外線吸収剤として、特開平5-17113

0号公報において、0.1μm以下の酸化亜鉛微粉末を透明樹脂中に添加した樹脂成形体が提案されている。また、特開平5-295141号公報や特開平11-302015号公報においては、酸化亜鉛微粒子の光触媒作用による耐候劣化や、樹脂中での分散性を改良するためシリコン化合物で被覆した酸化亜鉛微粒子が提案されている。

### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの方法等で得られた従来の酸化亜鉛粒子は、凝集が激しく、樹脂中に均一に分散させることが困難であり、その樹脂組成物は白濁し、必ずしも十分な透明性を得られるものではなかった。

### 【0006】

本発明では、樹脂中での分散性がよい被覆酸化亜鉛粒子、該粒子を含み可視光での透明性及び紫外線の遮蔽性に優れた熱可塑性樹脂組成物、その成形体、及びそれらの製造方法を提供するものである。

### 【0007】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、酸化亜鉛粒子に金属石鹼を被覆することにより上記課題を達成した。

即ち、本発明は、以下の発明からなる。

(1) 酸化亜鉛粒子を金属石鹼で被覆した粒子の製造方法であって、金属石鹼の融点以上の温度で金属石鹼と酸化亜鉛粒子とを混合することを特徴とする被覆酸化亜鉛粒子の製造方法。

### 【0008】

(2) 前項1記載の方法で製造された被覆酸化亜鉛粒子。

(3) 金属石鹼で表面を被覆された被覆酸化亜鉛粒子。

(4) 酸化亜鉛の平均一次粒子径が0.005～0.1μmである前項2または3記載の被覆酸化亜鉛粒子。

(5) 金属石鹼が、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、及びこれらの誘導体

よりなる群から選ばれた少なくとも1種の脂肪酸の金属塩である前項2乃至4のいずれか1項に記載の被覆酸化亜鉛粒子。

(6) 金属石鹼がステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、及びステアリン酸カルシウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種である前項2乃至4のいずれか1項に記載の被覆酸化亜鉛粒子。

(7) 酸化亜鉛粒子が表面にシロキサン結合の存在する粒子である前項2乃至6のいずれか1項に記載の被覆酸化亜鉛粒子。

#### 【0009】

(8) 前項2乃至7のいずれか1項に記載の被覆酸化亜鉛粒子を含むことを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(9) 热可塑性樹脂組成物がコンパウンドまたはマスターバッチである前項8に記載の熱可塑性樹脂組成物。

(10) 热可塑性樹脂組成物中の酸化亜鉛粒子の濃度が、該組成物全質量中0.01~80質量%の範囲である前項8に記載の熱可塑性樹脂組成物。

#### 【0010】

(11) 前項8乃至10のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形することを特徴とする成形体。

(12) 成形体が、繊維、フィルム、及びプラスチックよりなる群から選ばれた少なくとも1種である前項11に記載の成形体。

#### 【0011】

(13) 前項2乃至7のいずれか1項に記載の被覆酸化亜鉛粒子を用いることを特徴とする前項8乃至10のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

(14) 前項8乃至10のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂組成物を用いることを特徴とする前項11または12に記載の成型体の製造方法。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明で使用される金属石鹼とは、金属元素を含む脂肪酸の塩のうち、炭素数が10以上の脂肪酸の塩を指す。これらの金属石鹼としては、例えば、ラウリル

酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、及びこれらの誘導体等の金属塩が挙げられる。また、これら金属塩の元素としては、例えば、マグネシウム、亜鉛、バリウム、カルシウム、アルミニウム等が挙げられる。これらの中でも、樹脂中の分散性の改良する効果が大きい金属石鹼として、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウムが好ましい。

#### 【0013】

次に、本発明に用いられる酸化亜鉛粒子は、酸化亜鉛を主成分とし、前記の光学的特性を有すれば良く特に制限されるものではない。また、本発明で原料として使用される酸化亜鉛の製法についても特に限定はなく、例えば、フランス法、アメリカ法あるいは湿式法のいずれから得られるものでもよい。酸化亜鉛の一次粒子の平均粒径は、 $0.001 \sim 0.2 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲内が特に好ましい。一次粒子の平均粒径が $0.001 \mu\text{m}$ 以下ではそれを効率よく生産するのが困難であり、また、 $0.2 \mu\text{m}$ を超えると、これを用いた被覆酸化亜鉛粒子を添加した樹脂の十分な透明性が得にくくなる。

#### 【0014】

また、被覆酸化亜鉛粒子を添加した樹脂に、例えば、耐候性、導電性等の機能を付与するため、本発明では表面処理を施された酸化亜鉛粒子を原料として使用することができる。例えば、樹脂に添加した際の耐候性を高める目的から、表面にシロキサン結合を存在させた酸化亜鉛粒子を用いても良い。これらのシロキサン結合を有する酸化亜鉛として、シリカ、シリコーン、アルコキシラン等を被覆した酸化亜鉛粒子が挙げられる。これらの被覆方法としては、特に限定はしないが、シリコーン、アルコキシランの存在下、乾式で混合する方法、或いは、酸化亜鉛粒子を珪酸ソーダ水溶液に添加して、塩酸や硫酸で中和し、濾過、洗浄、乾燥する方法等がある。

#### 【0015】

本発明の被覆酸化亜鉛粒子は、金属石鹼の融点以上で金属石鹼と酸化亜鉛粒子とを、例えば、高速ミキサー等で混合することにより得られる。このように金属石鹼の融点以上で混合することにより、金属石鹼が酸化亜鉛粒子の表面に均一に

被覆される。

#### 【0016】

金属石鹼の融点より低い温度では、酸化亜鉛粒子の表面に均一に被覆することは難しく、樹脂中の分散性は改良しにくい。金属石鹼の酸化亜鉛粒子に対する被覆量として、例えば後述する樹脂に添加する場合、0.1質量%～50質量%が好ましく、1質量%～20質量%がより好ましい。0.1質量%より少ないと、樹脂中の分散性が良好でなく、一方50質量%より多いと、成形時のブリードアウトや油煙の問題となる。が良い。

#### 【0017】

本発明における酸化亜鉛粒子は熱可塑性樹脂に添加して熱可塑性樹脂組成物として使用できる。このような熱可塑性樹脂の具体例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ABS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、ポリ塩化ビニリデン、メタクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアリルエステル、ポリイミド、ポリアセタール、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルオキシド、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

#### 【0018】

本発明の酸化亜鉛粒子を含むこれら熱可塑性樹脂組成物は、コンパウンド、マスターbatchなどの形態で使用できる。熱可塑性樹脂組成物中の酸化亜鉛粒子の濃度は、該組成物全質量につき、0.01～80質量%、好ましくは1～50質量%である。また、熱可塑性樹脂組成物には、例えば、酸化防止剤、帯電防止剤等の添加剤を添加してもよい。

#### 【0019】

本発明においては、上記熱可塑性樹脂組成物を成形することによって紫外線遮蔽能を有する成形体が得られる。このような組成物の成形体として、繊維、フィルム、プラスチック成形体等が挙げられる。

#### 【0020】

#### 【実施例】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実

施例によって何ら制限されるものではない

### 【0021】

実施例1：

0.03 μmの一次粒子径を持つ酸化亜鉛粒子（昭和タイタニウム（株）製、UFZ-40）20 kgとステアリン酸亜鉛（日本油脂（株）製、ジンクステアレートS、融点120°C）2 kgを300リットルの高速攪拌ミキサー（（株）カワタ製、スーパー・ミキサーSMG-300）に投入した。次に、羽根の周速20 m/Sで混合して、スチームによる外部加熱を行い、粉体温度が140°Cになるまで加熱混合を行った。次に粉体を自然冷却し、ステアリン酸亜鉛で被覆した酸化亜鉛粒子を得た。

### 【0022】

次に、ステアリン酸亜鉛で被覆した酸化亜鉛粒子22質量部、低密度ポリエチレン（日本ポリオレフィン（株）製、ジェイレクスJH607C）78質量部とを15mmの小型二軸混練押出機（KZW15-30MG、（株）テクノベル製）を使って、混練温度150°C、突出量1kg/hで溶融混練してペレット化を行い、直径1mmφ、長さ3~5mm、重さ0.003~0.01gの円柱状の酸化亜鉛粒子を含有した低密度ポリエチレンのコンパウンドを1kgを造った。コンパウンド作製に当たっては、二軸混練押出機のブレーカープレートに45μmのステンレスメッシュを装着し、コンパウンド1kgを作製した際の圧力上昇を調べたが、圧力上昇は0.5MPaと少なく、ステアリン酸亜鉛で被覆した酸化亜鉛粒子が、低密度ポリエチレン中で良好に分散していることがわかった。

### 【0023】

次に、上記で得られた酸化亜鉛粒子を含有した低密度ポリエチレンコンパウンド200gと低密度ポリエチレン（日本ポリオレフィン（株）製、ジェイレクスF6200FD）1800gをV型ブレンダー（池本理化工業（株）製、RKI-40）で10分間混合し、混合ペレットを作製した。

### 【0024】

次に、得られた混合ペレットを200mmのTダイを有する小型二軸混練押出機（KZW15-30MG、（株）テクノベル製）でダイス温度250°Cで80

$\mu\text{m}$ のフィルムを作製した。得られた低密度ポリエチレンフィルムを分光光度計（島津（株）製、UV-2400PC）で透過率の測定を行った。結果は、表1に示したように、360nmの透過率が0%、550nmの透過率が90%であった。なお、ポリエチレンフィルムが白濁し透明性が低下した場合は透過率も低下するので、550nmの透過率は透明性の指標となる。

#### 【0025】

実施例2：

実施例1におけるステアリン酸亜鉛をステアリン酸カルシウム（日東化成工業（株）製、Ca-St、融点152°C）とし、高速攪拌ミキサーでの加熱混合温度を160°Cとした以外は実施例1と同様の処理を行い、表1の結果を得た。

#### 【0026】

実施例3：

実施例1におけるステアリン酸亜鉛をステアリン酸マグネシウム（日東化成工業（株）製、Mg-St、融点123°C）とし、高速攪拌ミキサーでの加熱混合温度を140°Cとした以外は実施例1と同様の処理を行い、表1の結果を得た。

#### 【0027】

実施例4：

0.03 $\mu\text{m}$ の一次粒子径を持つ酸化亜鉛粒子（昭和タイタニウム（株）製、UFZ-40）20kgを300Lの高速攪拌ミキサー（（株）カワタ製、スーパーミキサーSMG-300）に投入し、羽根の周速10m/Sで攪拌した。次に、シロキサン結合を持つシリコーン（信越化学（株）製、A FP-1）600gを二流体ノズルを用いてミキサー内の酸化亜鉛粒子に噴霧した。次に羽根の周速20m/Sにして、スチームによる外部加熱を行い、粉体温度が140°Cになるまで加熱混合を行った。次に粉体を自然冷却し、シリコーンで被覆した酸化亜鉛粒子を得た。

得られたシリコーンで被覆した酸化亜鉛粒子を実施例1と同様にステアリン酸亜鉛による被覆を行った後、実施例1と同様に酸化亜鉛粒子を含有した低密度ポリエチレンフィルムを作製し、表1の結果を得た。

#### 【0028】

## 比較例1：

0.03 μmの一次粒子径を持つ酸化亜鉛粒子（昭和タイタニウム（株）製、UFZ-40）に対して、ステアリン酸亜鉛による被覆を行なわず、実施例1と同様に酸化亜鉛粒子を含有した低密度ポリエチレンフィルムを作製し、表1の結果を得た。

## 【0029】

## 比較例2：

実施例4におけるシリコーンで被覆した酸化亜鉛粒子に対して、ステアリン酸亜鉛による被覆を行なわず、実施例1と同様に酸化亜鉛粒子を含有した低密度ポリエチレンフィルムを作製し、表1の結果を得た。

## 【0030】

## 比較例3：

高速攪拌ミキサーの加熱混合温度を100℃とした以外は、実施例1と同様の処理を行い、表1の結果を得た。

## 【0031】

## 比較例4：

0.03 μmの一次粒子径を持つ酸化亜鉛粒子（昭和タイタニウム（株）製、UFZ-40）400g、ステアリン酸亜鉛（日本油脂（株）製、ジンクステアレートS、融点120℃）40g、低密度ポリエチレン（日本ポリオレフィン（株）製、ジェイレクスJH607C）1560gをV型ブレンダー（池本理化工業（株）製、RKI-40）で10分間混合した。得られた混合物を実施例1と同様に小型二軸押出機で混練した後、実施例1と同様に酸化亜鉛粒子を含有した低密度ポリエチレンフィルムを作製し、表1の結果を得た。

## 【0032】

## 比較例5：

低密度ポリエチレン（日本ポリオレフィン（株）製、ジェイレクスJH607C）を15mmの小型二軸混練押出機（KZW15-30MG、（株）テクノベル製）を使って、混練温度150℃、突出量1kg/hで溶融押し出ししてペレット化を行い、直径1mmφ、長さ3～5mm、重さ0.003～0.01gの

円柱状のペレットを1kgを造った。ペレット化の際には、実施例1と同様に、二軸混練押出機のブレーカープレートに45μmのステンレスメッシュを装着し、圧力上昇を調べた。

### 【0033】

次に、上記で得られた低密度ポリエチレンペレットを、200mmのTダイを有する小型二軸混練押出機（KZW15-30MG、（株）テクノベル製）でダイス温度250°Cで80μmのフィルムを作製した。得られた低密度ポリエチレンフィルムを分光光度計（島津（株）製、UV-2400PC）で透過率の測定を行った結果、表1の結果を得た。

### 【0034】

【表1】

	酸化亜鉛微粒 子表面のシロキ サン結合	金属石鹼		加熱混合 温度	溶融混練 時の圧力 上昇	フィルム透過率	
		種類	融点			360nm	550nm
実施例1	なし	ステアリン酸Zn	120°C	140°C	0.5MPa	0%	90%
実施例2	なし	ステアリン酸Ca	152°C	160°C	1.5MPa	1%	82%
実施例3	なし	ステアリン酸Mg	123°C	140°C	1.0MPa	1%	86%
実施例4	あり	ステアリン酸Zn	120°C	140°C	0.3MPa	0%	92%
比較例1	なし	なし	—	—	28MPa	15%	70%
比較例2	あり	なし	—	—	14MPa	5%	74%
比較例3	なし	ステアリン酸Zn	120°C	100°C	8.0MPa	3%	77%
比較例4	なし	ステアリン酸Zn	120°C	室温	10MPa	3%	75%
比較例5	—	—	—	—	0MPa	94%	95%

### 【0035】

#### 【発明の効果】

酸化亜鉛粒子を金属石鹼で被覆することにより樹脂中の分散性がよい被覆酸化亜鉛粒子、該粒子を含み、可視光での透明性および紫外線の遮蔽性に優れた熱

可塑性樹脂組成物、その成形体、及びそれらの製造方法を提供することができる

。

**【書類名】要約書****【要約】****【課題】**

樹脂中での分散性がよい酸化亜鉛粒子、該粒子を含み可視光での透明性及び紫外線の遮蔽性に優れた熱可塑性樹脂組成物、その成形体、及びそれらの製造方法を提供する。

**【解決の手段】**

表面を金属石鹼で被覆した酸化亜鉛粒子を樹脂中に添加することにより、可視光での透明性及び紫外線の遮蔽性に優れた熱可塑性樹脂組成物、その成形体を得る。

金属石鹼で被覆した酸化亜鉛粒子は、金属石鹼の融点以上の温度で金属石鹼と酸化亜鉛粒子とを混合することにより得られる。

**認定・付加情報**

特許出願の番号 特願2001-148940  
受付番号 50100717939  
書類名 特許願  
担当官 第六担当上席 0095  
作成日 平成13年 5月21日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成13年 5月18日

次頁無

特願 2001-148940

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
氏名 昭和電工株式会社